

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316279

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

(51) Int. Cl.⁶

C 0 8 G 64/30

識別記号

N P U

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願平6-116406

(22) 出願日 平成6年(1994)5月30日

(71) 出願人 000183646

出光興産株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目1番1号

(72) 発明者 伊藤 光則

千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地 出光興産株式会社内

(74) 代理人 弁理士 大谷 保

(54) 【発明の名称】 ポリカーボネートの製造方法

(57) 【要約】

【目的】 重合終了時に触媒の無害化の必要がなく、高分子量で、かつ耐熱性及び耐加水分解性に優れた、高品質のポリカーボネートを効率よく製造する方法を開発すること。

【構成】 (A) 一般式 (I)

$(R^1)_4 NOH \cdots (I)$

で表される第4級アンモニウムヒドロキシドと、(B) 一般式 (II)

$(R^2)_4 NOH \cdots (II)$

及び/又は一般式 (III)

$R^3_n R^{4-n} NOH \cdots (III)$

〔式中の各記号は明細書に定義した通りである。〕で表される第4級アンモニウムヒドロキシドとを組み合わせた触媒を用い、エステル交換反応によって、ポリカーボネートを製造する方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジヒドロキシ化合物を用い、エステル交換反応によってポリカーボネートを製造するにあたり、エステル交換反応触媒として、(A)一般式(I)



〔式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基を示し、各 R^1 は同一であっても異なってもよい。〕で表される第4級アンモニウムヒドロキサイドと、(B)一般式(II)



〔式中、 R^2 は、炭素数5～20のアルキル基もしくはシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基もしくはアラルキル基又は炭素数5～20の複素環式基を示し、各 R^2 は同一であっても異なってもよい。〕及び/又は一般式(III)



〔式中、 R^3 は、炭素数5～20のアルキル基もしくはシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基もしくはアラルキル基又は炭素数5～20の複素環式基を、また、 R^4 は、炭素数1～4のアルキル基を示し、 n は1～3の整数である。 R^3 が複数ある場合、各 R^3 は同一であっても異なってもよく、 R^4 が複数ある場合、各 R^4 は同一であっても異なってもよい。〕で表される第4級アンモニウムヒドロキサイドとを組み合わせたものを主成分とする触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法。

【請求項2】 (A)触媒成分と(B)触媒成分との使用割合が、モル比で1:0.001～1:0.5であり、かつ、(A)触媒成分と(B)触媒成分との合計使用量が、ジヒドロキシ化合物1モルに対し、 10^{-8} ～ 10^{-1} モルである請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項3】 ジヒドロキシ化合物が、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンである請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項4】 エステル交換反応が、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとの反応である請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【請求項5】 炭酸ジエステルが、ジフェニルカーボネートである請求項1記載のポリカーボネートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はポリカーボネートの製造方法に関する。詳しくは、ジヒドロキシ化合物を用い、エステル交換反応によってポリカーボネートを製造するにあたり、その触媒として、特定の二種の第4級アンモニウムヒドロキサイドを組み合わせることに

て、重合終了時に触媒の無害化の必要がなく、高分子量で、かつ耐熱性及び耐加水分解性に優れた、高品質のポリカーボネートを効率よく製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】ポリカーボネートは、透明性、耐熱性あるいは耐衝撃性に優れたエンジニアリングプラスチックであって、現在、電気・電子分野、自動車分野、光学部品分野、その他工業分野で広く使用されている。一般に、ポリカーボネート(以下、PCと記すことがある。)の製造方法としては、ビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とホスゲンとを直接反応させる方法(界面重縮合法)、あるいはビスフェノールAなどの芳香族ジヒドロキシ化合物とジフェニルカーボネートなどの炭酸ジエステルとを溶融状態でエステル交換反応させる方法(溶融重合法)が知られている。このPCの製造方法において、界面重縮合法は、①有毒なホスゲンを用いなければならないこと、②副生する塩化水素や塩化ナトリウムなどの塩素化合物によって製造装置が腐蝕すること、③樹脂中に混入する水酸化ナトリウムなどポリマーの物性に悪影響を及ぼす不純物の分離が困難なことなどの諸問題があり、従来より、その製造方法の改良が望まれている。この観点から、上記の塩化メチレンやホスゲンガスを使用しない、溶融重合法の開発が盛んに行われるようになった。

【0003】エステル交換法(溶融重合法)によるPCの製造においては、反応触媒として、アルカリ金属あるいはアルカリ(土類)金属の炭酸塩、酢酸塩などの塩基性触媒が使用されている。また、最近、例えば、特開平2-124934号公報には、含窒素塩基性化合物とアルカリ金属あるいはアルカリ土類金属とからなる触媒を用いる方法が開示されている。あるいは、特開平5-1145号公報には、電子供与性アミン化合物と周期律表第IIb、Ib、Vb族の元素を含む化合物とからなる触媒を用いる方法が開示されており、新しい触媒系の研究も極めて活発に行われている。しかしながら、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属などの触媒が、最終製品であるポリカーボネートに残存すると、耐熱性、耐加水分解性などの物性低下を招く問題がある。

【0004】この問題を解決するために、例えば、特開平4-175368号公報には、重合終了時に反応系に酸性物質を添加し、重合触媒を中和する方法が開示されている。しかし、ここに開示されている方法では、中和に用いた過剰の酸性物質を更に無害化する必要があるなど問題点が挙げられ、十分満足が行く方法とはいえない。そして、上記の中和技術を必要としない触媒系については、例えば、特公昭47-14743号公報に、その改良技術が開示されている。しかし、ここに開示されているような第4級アンモニウムヒドロキサイドについて検

討した結果、単独では、高分子量体を得られないことが分かった。また、たとえ高分子量体を得られても、その品質が満足のいくものではないことが分かった。そこで、種々検討したところ、エステル交換反応触媒として、特定の二種の第4級アンモニウムヒドロキシドを組み合わせて用いることによって、予想を超える効果の得られることを究明した。

【0005】

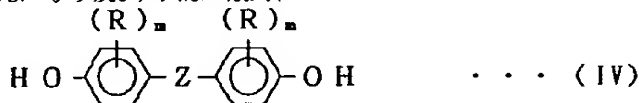
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記状況に鑑み、従来法の欠点を解消し、エステル交換法において、重合終了時に触媒の無害化の必要がなく、高分子量で、かつ耐熱性及び耐加水分解性に優れた、高品質のポリカーボネートを効率よく製造することができる方法を開発すべく鋭意研究を重ねた。その結果、PCをエステル交換法によって製造するにあたり、特定の二種の第4級アンモニウムヒドロキシドを組み合わせた触媒の存在下で、エステル交換反応を行うことによって、上記の課題を解決し得ることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、ジヒドロキシ化合物を用い、エステル交換反応によってポリカーボネートを製造するにあたり、エステル交換反応触媒として、(A)一般式(I)



〔式中、 R^1 は、炭素数1～4のアルキル基を示し、各 R^1 は同一であっても異なってもよい。〕で表される第4級アンモニウムヒドロキシドと、(B)一般式(II)

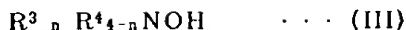


〔式中、 R^2 は、炭素数5～20のアルキル基もしくはシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基もしくはアラルキル基又は炭素数5～20の複素環式基を示し、各 R^2 は同一であっても異なってもよい。〕及び/又は一般式(I*)



【0008】〔式中、Rは、それぞれハロゲン原子(例えば、塩素、臭素、フッ素、沃素)又は炭素数1～8のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、アミル基、イソアミル基、ヘキシル基など)であり、このRが複数の場合、それらは同一であってもよいし、異なってもよく、mは、0～4の整数である。そして、Zは、単結合、炭素数1～8のアルキレン基又は炭素数2～8のアルキリデン基(例えば、メチレン基、エチレン基、プロピレン※

*II)



〔式中、 R^3 は、炭素数5～20のアルキル基もしくはシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基、炭素数7～20のアルキルアリール基もしくはアラルキル基又は炭素数5～20の複素環式基を、また、 R^4 は、炭素数1～4のアルキル基を示し、nは1～3の整数である。 R^3 が複数ある場合、各 R^3 は同一であっても異なってもよく、 R^4 が複数ある場合、各 R^4 は同一であっても異なってもよい。〕で表される第4級アンモニウムヒドロキシドとを組み合わせたものを主成分とする触媒を用いることを特徴とするポリカーボネートの製造方法を提供するものである。

【0006】本発明は、エステル交換反応によってポリカーボネートを製造する方法であるが、このエステル交換反応には、様々な方法があり、いずれに対しても本発明の方法を適用することができる。該エステル交換反応としては、例えば、①ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを用いる方法、②ジヒドロキシ化合物のジエステル及び炭酸ジエステルを用いる方法、③ジヒドロキシ化合物のジ炭酸エステル及び炭酸ジエステルを用いる方法、④ジヒドロキシ化合物のジ炭酸エステルを自己縮合させる方法、⑤ジヒドロキシ化合物のモノ炭酸エステルを自己エステル交換させる方法などが挙げられる。これらの中では、上記①のジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルを用いる方法が特に好適である。上記エステル交換反応において用いられるジヒドロキシ化合物としては、例えば、芳香族ジヒドロキシ化合物や脂肪族ジヒドロキシ化合物を挙げることができる。該芳香族ジヒドロキシ化合物は、一般式(IV)

【0007】

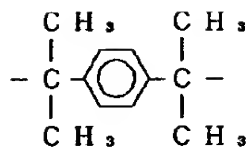
【化1】

※基、ブチレン基、ペンチリレン基、ヘキシレン基、エチリデン基、イソプロピリデン基など)、炭素数5～15のシクロアルキレン基又は炭素数5～15のシクロアルキリデン基(例えば、シクロペンチレン基、シクロヘキシレン基、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基など)、又は-S-、-SO-、-SO₂-、-O-、-CO-結合もしくは一般式(V)あるいは(V')

【0009】

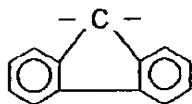
【化2】

5



6

... (V)



... (V')

【0010】で表される結合を示す。)で表される芳香族ジヒドロキシ化合物が挙げられる。このような芳香族ジヒドロキシ化合物としては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン;ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)メタン;ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)メタン;ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)メタン;1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン;1,1-ビス(2-ヒンチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン;1,1-ビス(2-ヒンチル-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン;1-フェニル-1,1-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(通称ビスフェノールA:BPA);2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;1,1-ビス(2-ヒンチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロパン;2,2-ビス(3-クロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(3-フルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(3,5-ジフルオロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシ-1-メチルフェニル)プロパン;1,1-ビス(4-ヒドロキシ-ヒンチルフェニル)プロパン;2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)プロパン;2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン;2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)プロパン;2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)プロパン;2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)プロパン;2,2-ビス(3-ブromo-4-ヒドロキシ-5-クロロフェニル)プロパ*50

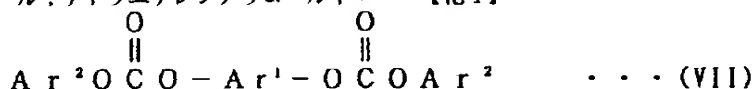
*ン;2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン;2,2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタン;1,1-ビス(2-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン;1,1-ビス(2-ヒンチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン;1,1-ビス(2-ヒンチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)イソブタン;1,1-ビス(2-ヒンチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ブタン;2,2-ビス(3,5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)ブタン;2,2-ビス(3,5-ジブromo-4-ヒドロキシフェニル)ブタン;4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン;1,1-ビス(2-ヒンチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)ヘブタン;2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン;1,1-(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどのビス(ヒドロキシアリール)アルカン類;1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン;1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1,1-ビス(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1,1-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン;1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3,5,5-トリメチルシクロヘキサンなどのビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル;ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エーテルなどのビス(ヒドロキシアリール)エーテル類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィド;ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルフィド類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド;ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシド;ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホキシドなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホキシド類;ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン;ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビス(ヒドロキシアリール)スルホン類;4,4'-ジヒドロキシビフェニル;

7

4, 4'-ジヒドロキシ-2, 2'-ジメチルビフェニル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルビフェニル; 4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジシクロヘキシルビフェニル; 3, 3'-ジフルオロ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類などが挙げられる。

【0011】上記一般式(IV)以外の芳香族ジヒドロキシ化合物としては、ジヒドロキシベンゼン類、ハロゲン及びアルキル置換ジヒドロキシベンゼン類などがある。例えば、レゾルシン、3-メチルレゾルシン、3-エチルレゾルシン、3-プロピルレゾルシン、3-ブチルレゾルシン、3-tert-ブチルレゾルシン、3-フェニルレゾルシン、3-クミルレゾルシン; 2, 3, 4, 6-テトラフルオロレゾルシン; 2, 3, 4, 6-テトラブromoレゾルシン; カテコール、ハイドロキノン、3-メチルハイドロキノン、3-エチルハイドロキノン、3-プロピルハイドロキノン、3-ブチルハイドロキノン、3-tert-ブチルハイドロキノン、3-フェニルハイドロキノン、3-クミルハイドロキノン; 2, 5-ジクロロハイドロキノン; 2, 3, 5, 6-テトラメチルハイドロキノン; 2, 3, 4, 6-テトラtert-ブチルハイドロキノン; 2, 3, 5, 6-テトラフルオロハイドロキノン; 2, 3, 5, 6-テトラブromoハイドロキノン等が挙げられる。

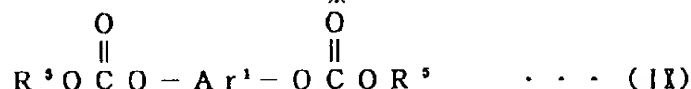
【0012】また、脂肪族ジヒドロキシ化合物としては、各種のものがある。例えば、ブタン-1, 4-ジオール; 2, 2-ジメチルプロパン-1, 3-ジオール; ヘキサン-1, 6-ジオール; ジエチレングリコール; トリエチレングリコール; テトラエチレングリコール; *



【0017】〔式中、Ar¹は、上記芳香族ジヒドロキシ化合物から水酸基を2個除いた残基を示し、Ar²は前記と同じである。〕で表される化合物である。また、炭酸ジアルキル化合物は、一般式(VIII)

【0018】

【化5】



【0021】〔式中、R⁵及びAr¹は、前記と同じである。〕で表される化合物である。そして、炭酸アルキルアリール化合物は、一般式(X)

【0022】

【化7】

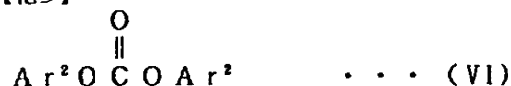
8

*オクタエチレングリコール; ジプロピレングリコール; N, N-メチルジエタノールアミン; シクロヘキサン-1, 3-ジオール; シクロヘキサン-1, 4-ジオール; 1, 4-ジメチロールシクロヘキサン; p-キシリレングリコール; 2, 2-ビス-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-プロパンおよび二価アルコールまたはフェノールのエトキシ化またはプロポキシ化生成物、例えばビス-オキシエチル-ビスフェノールA; ビス-オキシエチル-テトラクロロビスフェノールA又はビス-オキシエチル-テトラクロロヒドロキノン等が挙げられる。本発明の好ましい製造方法において、ジヒドロキシ化合物としては、上記の化合物を適宜選択して用いるが、これらの中では、芳香族ジヒドロキシ化合物であるビスフェノールAを用いるのが好ましい。

【0013】一方、本発明において、前記①~③のエステル交換反応において用いられる炭酸ジエステルは、各種のものがある。例えば、炭酸ジアリール化合物、炭酸ジアルキル化合物又は炭酸アルキルアリール化合物から選択される少なくとも一種の化合物である。この炭酸ジアリール化合物は、一般式(VI)

【0014】

【化3】



【0015】〔式中、Ar²はアリール基を示す。〕で表される化合物又は一般式(VII)

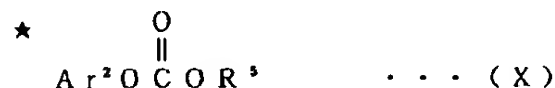
【0016】

【化4】

*【0019】〔式中、R⁵は炭素数1~6個のアルキル基又は炭素数4~7個のシクロアルキル基を示す。〕で表される化合物又は一般式(IX)

【0020】

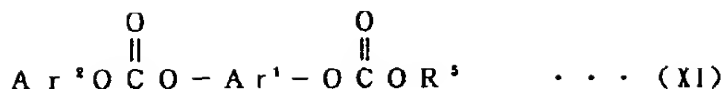
【化6】



【0023】〔式中、R⁵及びAr²は、前記と同じである。〕で表される化合物又は一般式(XI)

50 【0024】

【化8】



【0025】〔式中、 R^3 、 Ar^1 及び Ar^2 は、前記と同じである。〕で表される化合物である。ここで、炭酸ジアリール化合物としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ジトリルカーボネート、ビス(クロロフェニル)カーボネート、ジ-m-クレジルカーボネート、ジナフチルカーボネート、ビス(ジフェニル)カーボネート、ビスフェノールAビスフェニルカーボネート等が挙げられる。また、炭酸ジアルキル化合物としては、例えば、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジブチルカーボネート、ジシクロヘキシルカーボネート、ビスフェノールAビスメチルカーボネート等が挙げられる。そして、炭酸アルキルアリール化合物としては、例えば、メチルフェニルカーボネート、エチルフェニルカーボネート、ブチルフェニルカーボネート、シクロヘキシルフェニルカーボネート、ビスフェノールAメチルフェニルカーボネート等が挙げられる。本発明において、炭酸ジエステルとしては、上記の化合物を適宜選択して用いるが、これらの中では、ジフェニルカーボネートが好ましく用いられる。

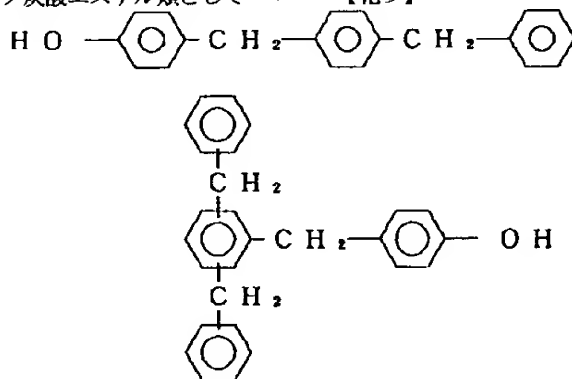
【0026】次に、前記②～⑤のエステル交換反応において用いられる原料としては、次のものが挙げられる。すなわち、ジヒドロキシ化合物のジエステル類としては、例えば、ビスフェノールAのジ酢酸エステル、ビスフェノールAのジプロピオン酸エステル、ビスフェノールAのジブチル酸エステル、ビスフェノールAのジ安息香酸エステル等を挙げることができる。また、ジヒドロキシ化合物のジ炭酸エステル類としては、例えば、ビスフェノールAのビスメチル炭酸エステル、ビスフェノールAのビスエチル炭酸エステル、ビスフェノールAのビスフェニル炭酸エステル等を挙げることができる。そして、ジヒドロキシ化合物のモノ炭酸エステル類として *

*は、例えば、ビスフェノールAモノメチル炭酸エステル、ビスフェノールAモノエチル炭酸エステル、ビスフェノールAモノプロピル炭酸エステル、ビスフェノールAモノフェニル炭酸エステル等を挙げることができる。

【0027】本発明の製造方法は、前記①～⑤のエステル交換反応によってポリカーボネートを得るものである。このエステル交換反応によってポリカーボネートを製造する場合、必要に応じて、下記に示す末端停止剤を用いることができる。上記末端停止剤の具体例としては、o-n-ブチルフェノール；m-n-ブチルフェノール；p-n-ブチルフェノール；o-イソブチルフェノール；m-イソブチルフェノール；p-イソブチルフェノール；o-t-ブチルフェノール；m-t-ブチルフェノール；p-t-ブチルフェノール；o-n-ペンチルフェノール；m-n-ペンチルフェノール；p-n-ペンチルフェノール；o-n-ヘキシルフェノール；m-n-ヘキシルフェノール；p-n-ヘキシルフェノール；o-シクロヘキシルフェノール；m-シクロヘキシルフェノール；p-シクロヘキシルフェノール；o-フェニルフェノール；m-フェニルフェノール；p-フェニルフェノール；o-n-ニルフェノール；m-n-ニルフェノール；p-n-ニルフェノール；o-クミルフェノール；m-クミルフェノール；p-クミルフェノール；o-ナフチルフェノール；m-ナフチルフェノール；p-ナフチルフェノール；2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール；2, 5-ジ-tert-ブチルフェノール；2, 4-ジ-tert-ブチルフェノール；3, 5-ジ-tert-ブチルフェノール；2, 5-ジクミルフェノール；3, 5-ジクミルフェノール；式

【0028】

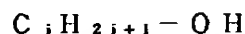
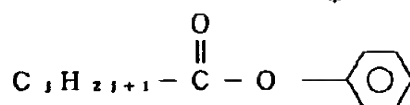
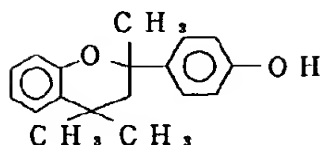
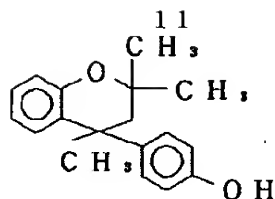
【化9】



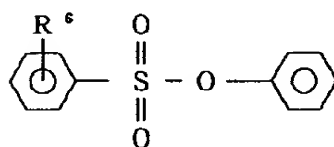
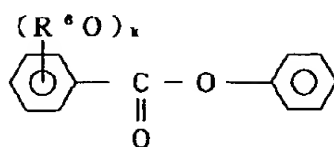
【0029】で表される化合物やクロマン誘導体として、例えば、式

【0030】

【化10】



(式中、j は 7 ～ 30 の整数である。)



(式中、R⁶ は炭素数 1 ～ 12 のアルキル基を示し、

k は 1 ～ 3 の整数である。)

【0033】で表される化合物などが挙げられる。さらに、本発明では、必要に応じて、フロログルシン；トリメリット酸；1, 1, 1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン；1-[α-メチル-α-(4'-ヒドロキシフェニル)エチル]-4-[α', α'-ビス(4''-ヒドロキシフェニル)エチル]ベンゼン；α, α', α''-トリス(4-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン；イサチンビス(オ

ークレゾール)等を分岐剤として用いることもできる。【0034】本発明の製造方法においては、エステル交換反応の際に、その触媒として、下記の(A)成分と(B)成分とを組み合わせたものを主成分とするものを用いることが必要である。ここで、(A)触媒成分としては、一般式(I)



で表される第4級アンモニウムヒドロキシドが用いられる。このものは、熱によって容易に分解し、製品中に触媒がほとんど残留しない特徴を有する。上記一般式

(7) 12

*【0031】で表される化合物等の一価フェノールが挙げられる。このようなフェノール類のうち、本発明では特に限定されないが、p-tert-ブチルフェノール；p-クミルフェノール；p-フェニルフェノールなどが好ましい。また、式

【0032】

【化11】

10

*

※(I)中、R¹ は、炭素数1～4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基など)を示し、各R¹ は同一であっても異なってもよい。上記一般式(I)で表される第4級アンモニウムヒドロキシドとしては、特に制限はなく、各種のものがある。例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラn-プロピルアンモニウムヒドロキシド、テトライソプロピルアンモニウムヒドロキシド、テトラn-ブチルアンモニウムヒドロキシド、エチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ジエチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルメチルアンモニウムヒドロキシド、メチルトリn-ブチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルイソプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルイソプロピルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。これらの中では、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが好ましく用いられる。この(A)成分の第4級アンモニ

40

※50

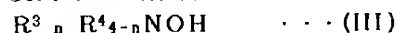
13

ウムヒドロキシドは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0035】一方、(B)触媒成分としては、一般式 (II)



及び/又は一般式(III)



で表される第4級アンモニウムヒドロキシドが用いられる。上記一般式 (II) 及び(III) において、 R^2 及び R^3 は、炭素数5~20のアルキル基 (例えば、ベンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基など)、炭素数5~20のシクロアルキル基 (例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロドデシル基など)、炭素数6~20のアリール基 (例えば、フェニル基、ナフチル基など)、炭素数7~20のアルキルアリール基もしくはアラルキル基 (例えば、トリル基、キシリル基、メチルナフチル基、ベンジル基、フェネチル基など) 又は炭素数5~20の複素環式基 (例えば、ピリジル基、キシリル基、インドリル基など) を示す。上記一般式 (II) において、 R^4 は、炭素数1~4のアルキル基 (例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基など) を示し、 n は1~3の整数である。そして、一般式 (II) において、各 R^2 は同一であっても異なってもよい。また、一般式(III) において、 R^3 が複数ある場合、各 R^3 は同一であっても異なってもよく、 R^4 が複数ある場合、各 R^4 は同一であっても異なってもよい。

【0036】前記一般式 (II) で表される第4級アンモニウムヒドロキシドとしては、特に制限はなく、各種のものがある。例えば、テトラベンチルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラヘプチルアンモニウムヒドロキシド、テトラシクロヘキシルアンモニウムヒドロキシド、テトラフェニルアンモニウムヒドロキシド、テトラベンジルアンモニウムヒドロキシド、テトラピリデルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリベンチルアンモニウムヒドロキシド、ジシクロヘキシルジベンチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリベンチルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリフェニルアンモニウムヒドロキシド、ベンチルトリベンジルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。

【0037】一方、前記一般式(III) で表される第4級アンモニウムヒドロキシドとしては、特に制限はなく、各種のものがある。例えば、ベンチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ヘプチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、セシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリ

14

プロピルアンモニウムヒドロキシド、フェニルトリブチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリアプロピルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、シクロヘキシルトリプロピルアンモニウムヒドロキシド、ピリジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ピリジルトリエチルアンモニウムヒドロキシド、ピリジルトリアプロピルアンモニウムヒドロキシド、ジヘプチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリヘプチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジオクチルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリオクチルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジセシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリセシルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジフェニルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリフェニルジメチルアンモニウムヒドロキシド、ジフェニルジエチルアンモニウムヒドロキシド、トリフェニルエチルアンモニウムヒドロキシド、ジフェニルジプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリフェニルプロピルアンモニウムヒドロキシド、ジフェニルジブチルアンモニウムヒドロキシド、トリフェニルブチルアンモニウムヒドロキシド、ジベンジルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリベンジルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジベンジルジエチルアンモニウムヒドロキシド、トリベンジルエチルアンモニウムヒドロキシド、ジベンジルジプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリベンジルプロピルアンモニウムヒドロキシド、ジシクロヘキシルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリシクロヘキシルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジシクロヘキシルジエチルアンモニウムヒドロキシド、トリシクロヘキシルエチルアンモニウムヒドロキシド、ジシクロヘキシルジプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリシクロヘキシルプロピルアンモニウムヒドロキシド、ジピリジルジメチルアンモニウムヒドロキシド、トリピリジルメチルアンモニウムヒドロキシド、ジピリジルジエチルアンモニウムヒドロキシド、トリピリジルエチルアンモニウムヒドロキシド、ジピリジルジプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリピリジルプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリピリジルアプロピルアンモニウムヒドロキシドなどが挙げられる。上記一般式 (II) 及び(III) で表される第4級アンモニウムヒドロキシドの中では、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、ベンチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、セシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどが好ましく、特に、フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシドが好適である。

【0038】本発明においては、この (B) 触媒成分として、前記上記一般式 (II) で表される第4級アンモニウムヒドロキシドを一種用いてもよく、二種以上を組み

合わせて用いてもよい。また、一般式(III)で表される第4級アンモニウムヒドロキシドを一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。あるいは、一般式(II)で表される第4級アンモニウムヒドロキシド一種以上と一般式(III)で表される第4級アンモニウムヒドロキシドを一種以上とを組み合わせ用いてもよい。なお、(B)触媒成分として用いられる化合物は、難分解性であって、高温域での触媒としての機能を十分に発揮する特徴を有している。

【0039】本発明において、前記(A)触媒成分と(B)触媒成分の好ましい組み合わせは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとフェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとベンチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとオクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとセシルトリメチルアンモニウムヒドロキシドなどの組み合わせなどであり、特に、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドとフェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシドとの組み合わせが好適である。

【0040】本発明の製造方法において、エステル交換反応によってPCを製造するにあたり、エステル交換反応触媒として、前記のように(A)触媒成分と(B)触媒成分とを組み合わせることによって、それぞれ単独に用いたときに比べて、予想を超える効果が得られる。すなわち、本発明において、(A)触媒成分として用いられる第4級アンモニウムヒドロキシド単独では、分子量を高めることができず、高分子量のPCを得ることができない。また、(B)触媒成分として用いられる第4級アンモニウムヒドロキシド単独では、たとえ分子量を高めることができても、耐加水分解性が劣り、品質の満足のいくPCを得ることができない。特に、(A)触媒成分として用いられる第4級アンモニウムヒドロキシド及び(B)触媒成分として用いられる第4級アンモニウムヒドロキシドを前記したように、特定し、組み合わせ用いることによって、予想を超える効果が得られるのである。

【0041】前記触媒の存在下で、エステル交換反応を行うにあたっては、(A)触媒成分と(B)触媒成分とを、モル比で、通常、1:0.001~1:0.5の割合になるように混合し、(A)成分と(B)成分との合計使用量が、原料のジヒドロキシ化合物1モルに対して、通常、 10^{-8} ~ 10^{-1} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-2} モルになるように反応系に添加される。この触媒の添加量が 10^{-8} モル未満では、触媒効果が発現されない恐れがある。また、 10^{-1} モルを超えると、最終製品であるポリカーボネートの物性、特に、耐熱性、耐加水分解性の低下を招く恐れがあり、また、コストアップに繋がり、

これを超えてまで添加することはない。

【0042】本発明の製造方法では、通常のエステル交換法によるポリカーボネートの製造に供される原料が用いられるが、好ましくは、ジヒドロキシ化合物及び炭酸ジエステルと、その他末端停止剤あるいは分岐剤などを用いてエステル交換反応を行い、品質の優れたポリカーボネートを得ることができる。具体的には、公知のエステル交換法に準じて反応を進行させればよい。以下に、本発明の好ましい製造方法の手順及び条件を具体的に示す。まず、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとを、ジヒドロキシ化合物に対して炭酸ジエステルを0.9~1.5倍モルになるような比率でエステル交換反応する。なお、状況に応じて、炭酸ジエステルの量は、ジヒドロキシ化合物に対して多少過剰とする程度の0.95~1.25倍モルが好ましい。上記のエステル交換反応にあたって、前記の一価フェノール等からなる末端停止剤の存在量が、ジヒドロキシ化合物に対して、0.05モル%~10モル%の範囲にあると、得られるポリカーボネートの水酸基末端が封止されるため、耐熱性及び耐水性に充分優れたポリカーボネートが得られる。このような前記の一価フェノール等からなる末端停止剤は、予め反応系に全量添加しておいてもよい。また、予め反応系に一部添加しておき、反応の進行に伴って残部を添加してもよい。さらに、場合によっては、ジヒドロキシ化合物と炭酸ジエステルとのエステル交換反応が一部進行した後に、反応系に全量添加してもよい。

【0043】本発明の製造方法に従ってエステル交換反応を行うにあたっては、反応温度は、特に限定されないが、通常100℃~300℃の範囲であり、好ましくは130℃~280℃の範囲である。このエステル交換反応の温度が、100℃未満では、反応速度が遅くなり、一方、300℃を超えると、副反応が生じたり、あるいは生成するポリカーボネートが着色するなどの問題が発生し好ましくない場合がある。また、反応圧力は、使用する原料の蒸気圧や反応温度に応じて設定される。これは、反応が効率良く行われるように設定されればよく、限定されるものではない。通常、反応初期においては、1~50atm(760~38,000torr)までの大気圧(常圧)ないし加圧状態にしておき、反応後期においては、減圧状態、好ましくは最終的には0.01~100torrにする場合が多い。さらに、反応時間は、目標の分子量となるまで行えばよく、通常、0.2~10時間程度である。

【0044】そして、上記のエステル交換反応は、不活性溶剤の不存在下で行われるが、必要に応じて、得られるPCの1~150重量%の不活性溶剤の存在下において行ってもよい。ここで、不活性溶剤としては、例えば、ジフェニルエーテル、ハロゲン化ジフェニルエーテル、ベンゾフェノン、ポリフェニルエーテル、ジクロロベンゼン、メチルナフタレン等の芳香族化合物、二酸化

17

炭素、一酸化二窒素、窒素などのガス、クロロフロロ炭化水素、エタン、プロパン等のアルカン、シクロヘキサン、トリシクロ(5.2.10)デカン、シクロオクタン、シクロデカン等のシクロアルカン、エテン、プロペンのようなアルケン等各種のものが挙げられる。

【0045】なお、本発明では、必要に応じて、酸化防止剤を使用することができる。例えば、リン系酸化防止剤としては、具体的には、トリ(ノニルフェニル)ホスファイト、2-エチルヘキシジフェニルホスファイトの他、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリオクチルホスファイト、トリノニルホスファイト、トリデシルホスファイト、トリオクタデシルホスファイト、ジステアリルペンタエリスチルジホスファイト、トリス(2-クロロエチル)ホスファイト、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスファイトなどのトリアルキルホスファイト；トリシクロヘキシルホスファイトなどのトリシクロアルキルホスファイト；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト、トリス(エチルフェニル)ホスファイト、トリス(ブチルフェニル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、トリス(ヒドロキシフェニル)ホスファイトなどのトリアリールホスファイト；トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリオクチルホスフェート、トリデシルホスフェート、トリオクタデシルホスフェート、ジステアリルペンタエリスチルジホスフェート、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2,3-ジクロロプロピル)ホスフェートなどのトリアルキルホスフェート；トリシクロヘキシルホスフェートなどのトリシクロアルキルホスフェート；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリス(ノニルフェニル)ホスフェート、2-エチルフェニルジフェニルホスフェートなどのトリアリールホスフェートなどが挙げられる。

【0046】本発明においては、反応が進行するとともに、使用した炭酸ジエステルに対応するフェノール類、アルコール類、又はそれらのエステル類及び不活性溶剤が反応器より脱離してゆく。これら脱離物は、分離、精製しリサイクル使用も可能であり、これらを除去する設備があれば好ましい。そして、本発明は、バッチ式または連続的に行うことができ、かつ任意の装置を使用することができる。なお、連続式で製造する場合には、少なくとも二基以上の反応器を使用し、上記の反応条件を設定するのが好ましい。本発明で用いられる反応器は、その材質や構造は、特に制限はされないが、通常の攪拌機能を有していればよい。ただし、反応後段においては粘度が上昇するので高粘度型の攪拌機能を有するものが好ましい。さらに、反応器の形状は槽型のみならず、押出機型のリアクター等でもよい。

【0047】以上のようにして得られたPCは、そのま

18

ま造粒してもよく、また、押出機等を用いて成形することもできる。また、本発明によって得られるPCは、可塑剤、顔料、潤滑剤、離型剤、安定剤、無機充填剤などのような周知の添加剤を配合して使用することができる。さらに、得られるPCは、ポリオレフィン、ポリスチレン、ポリエステル、ポリスルホネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド等の重合体とブレンドすることが可能である。特に、OH基、COOH基、NH₂基などを末端に有するポリフェニレンエーテル、ポリエーテルニトリル、末端変性ポリシロキサン化合物、変性ポリプロピレン、変性ポリスチレン等と併用すると効果的である。

【0048】

【実施例】更に、本発明を実施例及び比較例により、詳しく説明する。なお、本発明は下記の実施例により限定されるものではない。

実施例1

攪拌装置及び蒸留装置を備えた内容積100ミリリットルのセパラブルフラスコに、ビスフェノールA(BPA) 22.8g(0.1モル)とジフェニルカーボネート23.5g(0.11モル)を投入した。ここに、エステル交換反応触媒として、1.1Mテトラメチルアンモニウムヒドロキシド23マイクロリットル(2.5×10⁻⁴モル/モルBPA)と0.036Mフェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド7マイクロリットル(0.5×10⁻⁵モル/モルBPA)を添加した。その後、装置内をアルゴン置換し、次いで、装置内温度240℃で、1mmHgまで徐々に減圧度を下げ、反応を行った。その後、反応温度を270℃に上げ、120分間重合を行い、生成するフェノールを留去し、ポリカーボネートを得た。得られたポリカーボネートについては、粘度平均分子量を測定し、また耐加水分解性を評価した。その結果を第2表に示す。

【0049】実施例2～7

実施例1において、触媒を第1表に示すような化合物と添加量としたこと以外は、実施例1と同様に実施した。その結果を第2表に示す。

【0050】比較例1

実施例1において、触媒として、第1表に示すように1.1Mテトラメチルアンモニウムヒドロキシド23マイクロリットル(2.5×10⁻⁴モル/モルBPA)を用いたこと以外は、実施例1と同様に実施した。その結果を第2表に示す。

【0051】比較例2

実施例1において、触媒として、第1表に示すように1.1Mテトラメチルアンモニウムヒドロキシド23マイクロリットル(2.5×10⁻⁴モル/モルBPA)と0.01M水酸化ナトリウム水溶液10マイクロリットル(2.5×10⁻⁵モル/モルBPA)を用いたこと以外は、実施例1と同様に実施した。その結果を第2表に示す。

【0052】比較例3

実施例1において、触媒として、第1表に示すように1.1Mベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド23マイクロリットル (2.5×10^{-4} モル/モルBPA)を用いたこと以外は、実施例1と同様に実施した。その結果を第2表に示す。なお、粘度平均分子量の測定及び耐加水分解性の評価は、次に従った。

1)粘度平均分子量

塩化メチレンを溶媒とする0.2g/dl溶液の20℃における還元粘度 $[\eta]$ を測定し、下記の式を用いて算出*10

*した。

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M v^{0.83}$$

2)耐加水分解性

得られたポリカーボネートを粉碎し、プレス成形機によりプレート(厚さ3mm)を成形し、121℃のスチームに48時間曝露(スチーム曝露試験)させ、その変化を目視により評価した。

【0053】

【表1】

第 1 表

	触 媒	
	種 類	添 加 量
実施例 1	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-5}
実施例 2	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-5}
実施例 3	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-5}
実施例 4	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	オクチルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-5}
実施例 5	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	セシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-5}
実施例 6	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	フェニルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-6}
実施例 7	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-6}
比較例 1	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
比較例 2	テトラメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}
	NaOH	2.5×10^{-5}
比較例 3	ベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシド	2.5×10^{-4}

【0054】

【表2】

21
第 2 表

	粘度平均分子量	耐加水分解性
実施例 1	17.800	透 明
実施例 2	17.900	透 明
実施例 3	17.200	透 明
実施例 4	17.300	透 明
実施例 5	17.100	透 明
実施例 6	16.800	透 明
実施例 7	16.900	透 明
比較例 1	4.400	—
比較例 2	17.400	微白濁
比較例 3	16.800	微白濁

【0055】

【発明の効果】以上、本発明によれば、エステル交換反応を行うにあたり、その触媒として、特定の二種の第4級アンモニウムヒドロキシドを組み合わせる用いることによって、品質の優れたポリカーボネートを効率よく製造することができる。したがって、本発明は、エステル交換法でポリカーボネートを工業的に有利に製造する方法として有効かつ幅広く利用することができる。

L16: Entry 1 of 1

File: JPAB

Dec 5, 1995

PUB-NO: JP407316279A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 07316279 A
TITLE: PRODUCTION OF POLYCARBONATE

PUBN-DATE: December 5, 1995

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ITO, MITSUNORI	

INT-CL (IPC): C08 G 64/30

ABSTRACT:

PURPOSE: To produce a high-quality polycarbonate at good efficiency without the necessity for deactivating the catalyst after the polymerization by using a specified catalyst as the transesterification catalyst in producing the polycarbonate by transesterification using a dihydroxy compound.

CONSTITUTION: A polycarbonate is produced by using a transesterification catalyst comprising a combination of a quat. ammonium hydroxide represented by the formula (R1)4OH (wherein R1 is 1-4C alkyl) with quat. ammonium hydroxides represented by the formulas (R2)4OH (wherein R2 is 5-20C alkyl, cycloalkyl, 6-20C aryl, 7-20C alkylaryl, aralkyl or a 5-20C heterocyclic group) and/or RnR44-nNOH (wherein R3 is R2; R4 is R1; and n is 1-3).

L15: Entry 1 of 1

File: DWPI

Dec 5, 1995

DERWENT-ACC-NO: 1996-056050
DERWENT-WEEK: 199607
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepn. of high mol.wt. polycarbonate - comprises transesterification of dihydroxy cpd. in presence of catalyst with two quat. ammonium hydroxide cpds.

PRIORITY-DATA: 1994JP-0116406 (May 30, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07316279 A	December 5, 1995		012	C08G064/30

INT-CL (IPC): C08 G 64/30

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07316279A
BASIC-ABSTRACT:

Prepn. of polycarbonate comprises transesterification of a dihydroxy cpd. with a catalyst consisting of (A) a quaternary ammonium hydroxide of formula (R1)4NOH (I) and (B) a quaternary ammonium hydroxide of formula (R2)4NOH (II) and/or (R3)nR4(4-n)NOH (III) as the main components. In the formulae R1 = 1-4C alkyl; R2, R3 = 5-20C alkyl or cycloalkyl, 6-20C aryl, 7-20C alkylaryl or aralkyl or 5-20C heterocyclic; R4 = 1-4C alkyl; and n = 1-3.

Pref. the molar ratio of (A)/(B) is 0.001/1-1/0.5 and the total amt. of (A) and (B) is 1x10⁻⁸ - 0.2 mol, per mol. dihydroxy cpd. The dihydroxy cpd. is 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane. the transesterification comprises reaction of dihydroxy cpd. with dicarbonate, pref., diphenylcarbonate.

ADVANTAGE - The method produces a high-mol. wt. polycarbonate having good thermo-resistance and hydrolysis resistance.